

IAP9 Rec'd PCT/PTO 21 DEC 2009

5     Verfahren zum Starten von radikalischen Polymerisationen

Die Erfindung betrifft ein Initiator-System zum thermischen Start einer radikalischen Polymerisation von Zubereitungen, insbesondere Lacken, Beschichtungslösungen, Beschichtungsstoffe, Formmassen, Füllmassen und Klebern, die Monomere und/oder Oligomere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten, die insbesondere durch Acrylat- und Methacrylatderivate gebildet werden, sowie ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation der Zubereitungen unter Schutzgas oder an Luft.

Mittels Polymerisation aushärtbare Massen besitzen insbesondere als Formmassen aber auch als Lacke, Farben, Beschichtungen und Kleber breiteste Anwendung. Dabei wird als Härtemechanismus sehr häufig die radikalische Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Komponenten, beispielsweise von (Meth)acrylatverbindungen, gewählt. ((Meth)Acrylat steht zusammenfassend für Methacrylat und Acrylat.) Die Polymerisation wird dabei zumeist thermisch oder photochemisch, beispielsweise durch UV-Licht, gestartet.

Gerade bei den schichtbildenden Anwendungen (Lacke, Beschichtungen, etc.) führt aber der Zutritt von Luftsauerstoff über die großen exponierten Flächen zu einer Störung der radikalischen Polymerisation. Der Sauerstoff führt in seiner Wirkung als Radikalfänger zu einer starken Inhibierung der Polymerisation, was sich häufig in unvollständiger Härtung und insbesondere in klebrigen

Schicht-Oberflächen äußert. Dies ist auch für mit Peroxiden und Azoverbindungen thermisch härtende Systeme bekannt.

Insbesondere bei den (Meth)acrylat-haltigen Zubereitungen stellt die photochemisch initiierte Polymerisation eine  
5 wichtige Verfahrensvariante dar, da sie zu vergleichsweise guten Werkstoffeigenschaften führt.

Die Inhibierung durch Luftsauerstoff lässt sich dabei zum Teil durch den Einsatz hoher Photoinitiatormengen, Cointiatoren, hoher Bestrahlungsleistungen oder  
10 deckschichtbildende Wachse reduzieren. In der DE 199 57 900 A1 wird des Weiteren ausgeführt, den Luftzutritt durch ein Gaspolster aus Schutzgas zu verringern. Das Schutzgas besteht dabei bevorzugt aus CO<sub>2</sub>, das sich aufgrund seines hohen  
15 spezifischen Gewichtes zu einem Gaspolster abschließen lässt.

Die photoinitierte (strahlungsinduzierte) Polymerisation hat gegenüber einer thermisch initiierten Polymerisation den Nachteil, dass eine gleichmäßige Bestrahlung bei geometrisch  
20 komplexen Verhältnissen aufgrund von Abschattungen sehr aufwändig bis unmöglich ist. Insbesondere beim Aufsprühen von Lacken finden häufig unbeabsichtigt Niederschläge von Sprühnebeln in Schattenbereichen statt, die nicht zur Lackierung vorgesehen sind.

25

Wünschenswert wäre es daher, insbesondere bereits in der Strahlungshärtung erprobte Zubereitungen mit Monomeren und/oder Oligomeren, die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen, unter Lufteinfluss einer thermischen  
30 Polymerisation zugänglich zu machen.

Die zur Verringerung der Sauerstoff-Inhibierung für die photochemische Initiierung ausgeführten Maßnahmen lassen sich im Prinzip auch in analoger Weise auf die thermisch initiierten Polymerisationen übertragen. Sie sind aber mit

zum Teil erheblichen technischen und werkstofflichen Nachteilen verbunden. So führt beispielsweise die Erhöhung der Initiatoraktivität auch bei Raumtemperatur schon zu einer vorzeitigen schleichenden Polymerisation.

5

Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein gut lagerfähiges Initiator-System für die thermisch initiierte Polymerisation von Zubereitungen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen an Luft oder unter Schutzgas bereitzustellen, das bei geringen  
10 Temperaturen startet, sowie ein geeignetes Verfahren zur thermisch initiierten Aushärtung von Zubereitungen mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen aufzuzeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch den kennzeichnenden Teil der  
15 Ansprüche 1, 2 und 17. Bevorzugte Ausgestaltungen und Verwendungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen ein Initiatorsystem zu verwenden, das als Starter eine radikalbildende Gruppierung  
20 aus aktiviertem Hydroxylamin-, O-Alkylhydroxylamin-, oder O-Acylhydroxylamin-Derivat aufweist. Dabei wird die Aktivierung dieser Gruppierung erfindungsgemäß durch zwei am N gebundene Acylgruppen bewirkt.

Die zentrale strukturelle Einheit des Starters wird durch die  
25 folgenden allgemeinen Formeln zusammenfassend angegeben:

N,N-Diacyl-Hydroxylamin:  $R-CO-N(OH)-CO-R'$  (1)

O-alkyliertes N,N-Diacyl-Hydroxylamin:

30  $R-CO-N(O-R'')-CO-R'$  (2)

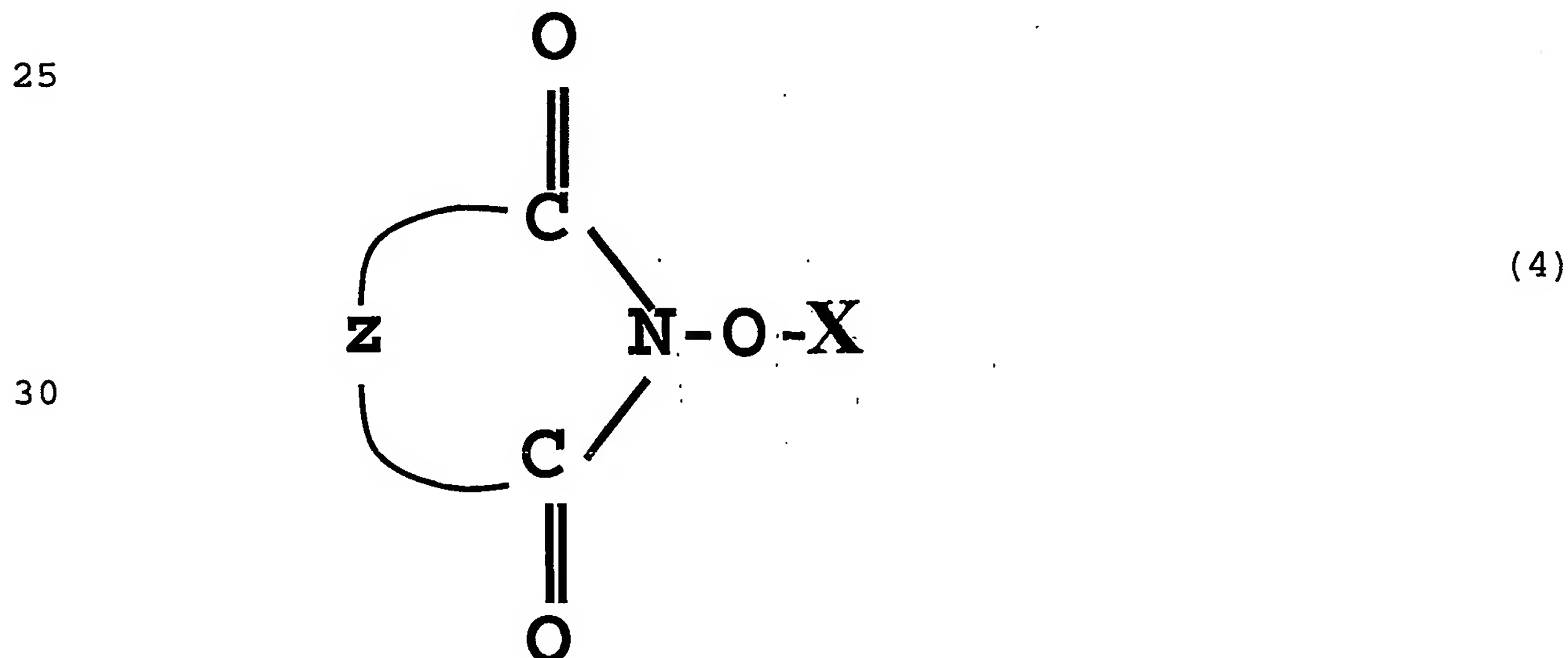
O-acyliertes N,N-Diacyl-Hydroxylamin:  $R-CO-N(O-CO-R''')-CO-R'$  (3)

R, R', R'' und R''' bedeuten gleiche oder unterschiedliche organische Substituenten. R, R', R'', und/oder R''' sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, linearen, verzweigten und/oder zyklischen, substituierten und/oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffe. R, R' und/oder R''' können dabei auch aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise ein Phenyl-Rest sein.

Bevorzugt umfassen R, R', R'' und/oder R''' Kohlenwasserstoffketten mit einer Kettenlänge von 2 bis 18 Atomen. Die Kohlenwasserstoffketten können gegebenenfalls auch durch Heteroatome aus der Gruppe, N, O und/oder S unterbrochen sein. Insbesondere bei R'' sind organische Substituenten von Bedeutung. Beispielsweise lassen sich R, R', R'' oder R''' von natürlichen Fettsäuren ableiten.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sind die Reste R und/oder R' zu einer Kette geschlossen, deren Länge bei 2 bis 10 Atomen liegt.

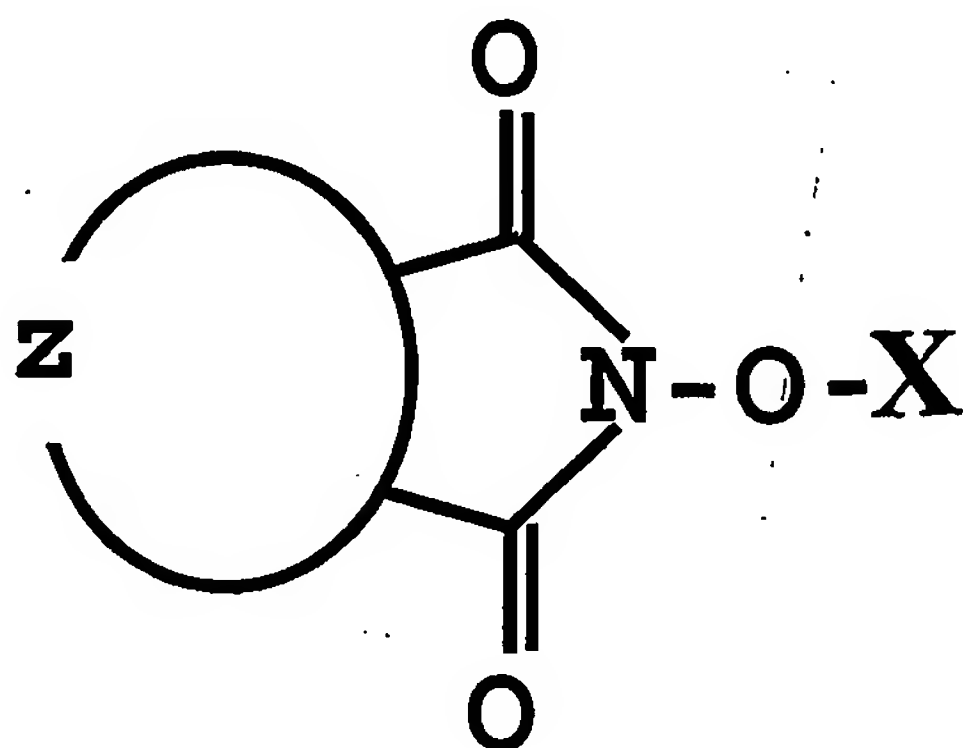
Der Starter lässt sich in der folgenden allgemeinen schematischen Formel (4) angeben, wobei die geschlossene Kette durch z dargestellt ist und z für eine Anzahl von Kettenatomen steht. Z liegt bevorzugt zwischen z=2 bis z=10.



Besonders bevorzugt werden hierbei zyklische N,N-Diacyl-Hydroxylamine oder N,N-Diacyl-Derivate mit einer Ringgröße von 5 bis 12 Atomen gebildet.

X stellt dabei gemäß den Formeln (1), (2) oder (3) -H, -R'',  
5 oder -CO-R''' dar. Besonders bevorzugt wird X durch -H gebildet.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bilden die beiden Reste R und R' ein geschlossenes Ringsystem  
10 wobei die N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Gruppierung über die Acyl-Gruppen an das Ringsystem angebunden ist. Der Starter lässt sich in der folgenden allgemeinen schematischen Formel (5) angeben.



(5)

X bedeutet gemäß den Formeln (1), (2) oder (3) -H, -R'', oder  
-CO-R'''. In (5) stellt z einen cyclischen Kohlenwasserstoff  
mit mindestens 4 und bevorzugt 6 bis 14 Ringatomen dar. Die  
25 Kettenglieder von z werden bevorzugt durch Methylen- und/oder  
Alkylengruppen gebildet, die Seitenketten bzw. Substituenten  
tragen können. Gegebenenfalls sind eines oder mehrere der  
Kohlenstoffatome des Rings durch Heteroatome substituiert.  
Besonders bevorzugt stellt der Ring z ein aromatisches  
30 Ringsystem mit 5 bis 8 Ringatomen dar, beispielsweise ein  
System auf der Basis von Benzol, Naphthalin oder Anthracen.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Verbindungen gemäß der  
schematischen Formel (5) zählen insbesondere auch die

Derivate auf der Basis von Benzoltricarbonsäuren, Phthalsäure, Homophthalsäure und Pyromellitsäure. Während zwei benachbarte Carbonsäuregruppen die N,N-Diacylgruppierung ausbilden, steht die dritte Carbonsäurefunktion als aktive  
5 Gruppe für eine weitere Derivatisierung zur Verfügung.

Aus der EP 0 424 115 B1 sind elektrophotografische photosensitive Verbindungen bekannt, die als aktive Gruppierung ebenfalls eine N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Gruppe  
10 aufweisen. Hierbei handelt es sich um Ringsysteme bei denen diese Gruppierung entweder Bestandteil des Ringes ist oder anneliert vorliegt. Der Bereich der erfindungsgemäß als thermischer Initiator für die radikalische Polymerisation geeigneten Verbindungen erstreckt sich insbesondere auch auf  
15 die in der EP 0 424 115 B1 abgebildeten Formeln 1 bis 104, sowie deren O-Alkyl- oder O-Acyl-Derivate, gemäß den allgemeinen Formeln (2) oder (3).

Je nachdem, ob das Initiatorsystem in einem unpolaren  
20 organischen Medium oder in einem polaren wässrigen Medium eingesetzt werden soll, kann die Löslichkeit über eine geeignete Auswahl an Substituenten an R und/oder R', respektive z erfolgen. Für unpolare Medien sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Substituenten zu  
25 bevorzugen. Für polare Medien, insbesondere wässrige Medien sind Substituenten mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Alkylenglykol- und/oder Keto-Gruppen besonders bevorzugt.

Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Verbindungen  
30 gehören N-Hydroxyl-Phthalimid, N-Hydroxyl-Succinimid und deren Derivate, sowie die N-Hydroxylimide, der Dicarbonsäuren endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure, endo-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure oder cis-Cyclohex-3-en-1.6-Dicarbonsäure.



Zu den besonders bevorzugten O-Acylierten Verbindungen (Triacylhydroxylamine) gehören das Tributyroylhydroxylamine und die mit Acetyl, oder Propionyl O-acylierten N-Hydroxyl-Pthalimide.

5

Das erfindungsgemäße Initiatorsystem kann als weitere Komponente einen Coinitiator umfassen, der die Aktivität des Starters unterstützt. Während im Falle der N,N-Diacyl-Hydroxylamine auch ein Coinitiator-freies Initiatorsystem zur  
10 Polymerisation und Härtung führen kann, ist für die O-alkylierten N,N-Diacyl-Hydroxylamine und für die O-acylierten N,N-Diacyl-Hydroxylamine eine Verwendung des Coinitiators in der Regel erforderlich.

15 Bevorzugte Coinitiatoren werden durch aktive Metallionen und/oder durch tertiäre Amine gebildet. Zwar sind auch einige der Starter ebenso ohne Coinitiator zum Start der Polymerisation befähigt, der Coinitiator bewirkt aber eine erhebliche Senkung der Aushärtetemperatur.

20

Im Falle der Metallionen als Coinitiator wird die Bildung des Starter-Radikals, das die Polymerisation der polymerisierbaren Komponenten auslöst, unterstützt. Im Reaktionsgeschehen wechselt das aktive Metallion des  
25 Coinitiators zwischen einer höheren und einer niedrigeren Oxidationsstufe. Die Oxidation in die höhere Oxidationsstufe kann durch Sauerstoff erfolgen. Hieraus ergibt sich ein wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten Initiatorsystemen, bei denen der Luftsauerstoff überwiegend  
30 inhibierend wirkt und die Polymerisation stört. Beim erfindungsgemäßen Initiatorsystem mit Coinitiator hat der Sauerstoff dagegen einen die Startreaktion unterstützenden Effekt.

Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme sind gegenüber den bekannten Systemen auch für die thermisch initiierte Polymerisation an Luft geeignet. Dies ist ein wesentlicher Verfahrensvorteil, der sich insbesondere für flächig  
5 ausgebrachte polymerisierbare Zubereitungen, wie Lacke, Oberflächen von Füllmassen oder Beschichtungen, die große Grenzflächen zur Umgebungsluft aufweisen, bemerkbar macht. Dies ist ebenso für Spritznebel von Lacken, die sich in schwer zugänglichen Bereichen ablagern, von Bedeutung.  
10 Unvollständige Aushärtung oder klebrige Lackoberflächen können mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem weitgehend vermieden werden.

Die als aktive Metallionen des Coinitiators geeigneten  
15 Metallionen weisen im allgemeinen mehrere Oxidationsstufen auf, die hinsichtlich ihres elektrochemischen Potentials nahe zusammenliegen. Die Oxidationsstufen sollen durch Reaktion mit Starter beziehungsweise Sauerstoff leicht ineinander überführbar sein. Die entsprechenden Metalle sind  
20 typischerweise unter den Übergangsmetallen zu finden. Bevorzugt sind Metalle die mindestens zwei Oxidationsstufen im Bereich von I bis VIII aufweisen, beispielsweise die Übergangsmetalle Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Rh, Ir, Pd, Pt und/oder Cu. Besonders bevorzugt sind  
25 Cobaltionen mit den Oxidationsstufen II oder III, gegebenenfalls mit weiteren Metallionen.

Als weitere Metallionen des Coinitiators können Ionen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, beispielsweise von Li, K, Ca, Sr, Ba, sowie von Bi, Pb, Zn, Cu, Zr und/oder Ce enthalten  
30 sein, die die Wirkung des Coinitiators verbessern.

Üblicherweise liegen die Metallionen komplex gebunden vor. In organischem Medium können die Metallionen beispielsweise als Carbonsäuresalze von Fettsäuren oder als Acetylacetonate



eingesetzt werden. Ebenso sind auch Porphinkomplexe, beispielsweise Tetraphenylporphinkomplexe, oder Metallsalz-Naphtenate geeignet. Bevorzugt sind die Acetate oder Octanoate von Mn oder Co in den Oxidationsstufen (II) und/oder (III).

Als weitere geeignete Coinitiatoren treten tertiäre Amine auf, die typischerweise auch als Aminbeschleuniger bekannt sind. Hierzu zählen beispielsweise Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-Toluidin, N,N'-Bis(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin. Weitere geeignete tertiäre Amine sind N-Methylpyrrolidin und/oder Diazabicyclooctan (DABCO).

Eine bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäßen Initiatorsystems liegt beim Aushärten von polymerisierbaren Zubereitungen, die Monomere und/oder Oligomere (auch als Prepolymere bezeichnet) mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie insbesondere (Meth)Acrylate, Vinylester, Vinylether, Acrylamide, Vinylchlorid, Acrylnitril, Butadien, ungesättigte Fettsäuren, Styrolerivate, Maleinsäure oder Fumarsäuregruppen, aufweisen. Typische oligomere Vertreter, die diese reaktiven Gruppen tragen sind Polyester, Polyurethane, Alkydharze, Epoxide, Polyether oder Polyolefine.

Die Zubereitung kann neben den mittels des erfindungsgemäßen Initiatorsystems radikalisch polymerisierbaren Komponenten gegebenenfalls auch weitere reaktive Komponenten oder Gruppen enthalten, die für Härtingsreaktionen geeignet sind. Beispielsweise können auch Polyolgruppen und Isocyanatgruppen enthalten sein, die zu Urethanen aushärten.

Zu den besonders interessanten Verwendungen des Initiatorsystems gehört die Aushärtung von Lacken,

Beschichtungslösungen, Klebern und Harzen, wie sie in ähnlicher Zusammensetzung bereits in photochemisch härtender Ausführung bekannt sind. Die zum Radikalstart benötigte Initiatormenge liegt dabei im Allgemeinen bei der für  
5 photochemische Polymerisation benötigten Menge.

Wird das erfindungsgemäße Initiatorsystem in Kombination mit konventionellen Radikalstartern auf der Basis von Peroxiden oder Azoverbindungen eingesetzt, so reichen auch geringe  
10 Mengen unterhalb 0,5 Gew% zum Start der Polymerisation bei deutlich gesenkten Temperaturen aus. Dies gilt auch für Radikalstarter mit C-C-Bindungsspaltung, wie beispielsweise Benzpinakolsilylether.

15 Weitere Verwendungen liegen in der Herstellung aushärtbarer Formteile, dentaler Massen, Füllmassen, SheetMoldingCompounds (SMC), Versiegelungslacke in der Elektronikindustrie und Einbettmassen.

20 Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Initiatorsystem, bestehend aus Starter und Coinitiator, in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew% der Menge der polymerisierbaren Zubereitung eingesetzt.

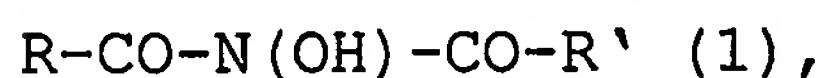
25 Ein weiterer Aspekt der Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aushärtung von Zubereitungen mit radikalisch härtbaren Komponenten mittels radikalischer Polymerisation unter Sauerstoffeinwirkung. Hierzu zählen insbesondere auch die Bedingungen, welche lediglich eine Verringerung des  
30 Sauerstoffgehaltes bewirken, ohne eine vollständig sauerstofffreie Atmosphäre zu erzeugen. So führt die Verwendung von inertem Spülgas, wie CO<sub>2</sub>, Argon oder N<sub>2</sub>, im allgemeinen nicht zu einer vollständigen Unterbindung des

Sauerstoffzutritts aus dem Gasraum, so dass die Zubereitung nach wie vor unter Sauerstoffeinwirkung steht.

Es ist jedoch hervorzuheben, dass Inertgasbedingungen im  
5 allgemeinen eine deutlich bessere Qualität bei niedrigeren Temperaturen zulassen.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen die Polymerisation durch die thermisch initiierte Bildung von Radikalen aus Startern  
10 einzuleiten, die gegebenenfalls durch Cointiatoren unterstützt wird.

Bei den erfindungsgemäßen Radikalen handelt es sich im wesentlichen um Oxyl-Radikale, die aus offenkettigen und/oder  
15 zyklischen N,N-Diacyl-Hydroxylaminen und/oder deren O-Alkyl-, oder O-Acylderivate mit den allgemeinen Formeln



20 (zusammenfassend als Starter bezeichnet) gebildet werden.

Die Oxyl-Radikale gehen formal aus dem Bindungsbruch der O--H, O--R'', oder der O--CO-R''' Bindungen der aufgeführten allgemeinen Formeln (1), (2) oder (3) hervor.

25

Für die Bedeutung der Reste R, R', R'' und R''' gelten die bereits oben ausgeführten Erläuterungen.

Dabei kann die Bildung der Oxyl-Radikale erfindungsgemäß  
30 durch einen Cointiator unterstützt werden. Der Cointiator beinhaltet ein Metallion, das beim Schritt der Radikalbildung der N,N-Diacyl-Hydroxylamine und/oder deren O-Alkyl-, oder O-Acylderivate von einer höheren zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert wird. Bei den O-Alkyl- oder O-

Acylderivaten kann im Allgemeinen nicht auf die Verwendung eines Coinitiators verzichtet werden.

Der Coinitiator enthält insbesondere aktive Metallsalze, deren Metallionen durch N,N-Diacyl-Hydroxylamine reduziert werden können. Besonders bevorzugt werden als Coinitiatoren durch organische Verbindungen komplex gebundene Übergangsmetallionen der Oxidationsstufen II bis V eingesetzt. Besonders bevorzugte Coinitiatoren sind dabei Co(II)-Carbonsäuresalze.

Die Menge des notwendigen Starters und des Coinitiators richtet sich unter anderem nach der Art und Menge der polymerisierbaren Verbindungen der Zubereitung und den Reaktionsbedingungen, insbesondere Temperatur und Sauerstoffgehalt.

Typischerweise umfasst die Zubereitung dabei das Initiatorsystem, die polymerisierbaren Verbindungen (Komponenten), Lösemittel und die üblichen Zuschlagstoffe. Zu den üblichen Zuschlagstoffen zählen insbesondere anorganische Füllstoffe und Additive für die Optimierung von Rheologie oder Oberflächenqualität, polymere, metallische oder keramische Füllstoffe, Pigmente, Stabilisatoren und UV-Absorber. Unter den radikalisch härtbaren Komponenten sind insbesondere die bereits ausgeführten Monomere oder Oligomere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen zu verstehen.

Üblicherweise liegt die Gesamtmenge des Initiatorsystems aus Starter und Coinitiator bei 0,1 bis 8 Gew% der gesamten Zubereitung. Dabei liegt die Menge des Coinitiators bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 80 Gew% des Initiatorsystems.

Formulierungen mit konventionellen Radikalstartern (Azo- oder Peroxidverbindungen) können schon bei Raumtemperatur zur schleichenden Polymerisation neigen. Die Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Initiatorsystemen zeigen dagegen eine  
5 vergleichsweise gute Lagerstabilität.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere bei sehr reaktiven Monomeren und/oder Oligomeren, wird der Coinitiator erst unmittelbar vor der  
10 gewünschten Härtung zugegeben. Insbesondere ist eine 2-Komponententechnik vorgesehen, bei der eine erste Komponente, die den gesamten in Lösemitteln gelösten Coinitiator umfasst und eine zweite Komponente, die die gesamten ethylenisch ungesättigten Verbindungen und die Starter umfasst, erst  
15 unmittelbar vor der Anwendung der Zubereitung zusammengemischt werden. Hierbei zeigt sich ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Initiator-Systems. Die Coinitiator-freien Gemische aus polymerisierbarer Zubereitung und Starter sind auch bei höheren Starterkonzentrationen gut  
20 lagerfähig, ohne dass eine vorzeitige oder schleichende Polymerisation eintritt.

Ebenso ist es möglich den gesamten Starter in die monomer oder oligomer-freie Komponente aufzunehmen. Der Coinitiator  
25 kann vor der Applikation in Lösemittel gelöst zugegeben werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der 2-Komponententechnik wird die Zubereitung in zwei monomerhaltige (bzw. oligomerhaltige)  
30 Komponenten aufgeteilt, von denen die eine den erfindungsgemäßen Starter und die andere den Coinitiator enthält.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der Polymerisations- und Härtevorgang durch weitere im Initiatorsystem enthaltene thermische Radikalstarter, insbesondere auf der Basis von Peroxiden, Azoverbindungen, oder C-C-Bindungs spaltenden Initiatoren unerstützt.

Das Verfahren zum Start der Polymerisation sieht eine Erwärmung der Initiator-haltigen Zubereitung auf Temperaturen oberhalb 70°C vor. Der zum Radikalstart bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 90 bis 150°C, wobei hier auch die Reaktivität der Monomeren oder Oligomeren von Bedeutung ist. Dabei ist das Initiatorsystem gleichwohl auch für deutlich höhere Temperaturen geeignet, wie sie beispielsweise bei der Bandbeschichtung mit ca. 200°C auftreten können.

Die vergleichsweise geringe Starttemperatur gegenüber den bekannten Systemen stellt einen weiteren Vorteil der Erfindung dar.

Bei hochreaktiven Harzen und der Verwendung weiterer Starter auf der Basis von Azo- oder Peroxoverbindungen, die in der Regel als 2-Komponentensysteme eingesetzt werden, können auch Starttemperaturen unterhalb 70°C möglich sein. Dies ist beispielsweise für dentale Massen wünschenswert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der hohen Toleranz gegenüber dem Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Polymerisationsstarts kann der Sauerstoffgehalt üblicherweise im Bereich von 25 bis ca. 0,01 Vol% liegen.

Im allgemeinen wird unter Inertgasbedingungen eine verbesserte Lackqualität bei niedrigeren Einbrenntemperaturen erzielt.



In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Dual-Cure-Systeme verwendet. Dabei enthält das Initiatorsystem als weiteren Bestandteil UV-Initiatoren, die mittels energiereichem Licht, insbesondere UV-Licht, eine Polymerisation starten.

Eine erste Verfahrensvariante sieht vor, zunächst eine teilweise Polymerisation (Vorpolymerisation) der Zubereitung mittels energiereichem Licht oder UV-Licht durchzuführen und hierauf eine thermisch initiierte Nachpolymerisation bei erhöhten Temperaturen durch das erfindungsgemäße Initiatorsystem durchzuführen. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass typische UV-Lacke auch in Schattenbereichen vollständig ausgehärtet werden können.

15

Eine zweite Verfahrensvariante sieht vor, die UV-Härtung während oder nach der thermischen Aushärtung vorzunehmen. Dies hat den Effekt, dass die dem UV-Licht zugewandte (oben liegende) Schicht der Zubereitung erst gegen Ende des Prozesses ausgehärtet wird.

20

**Beispiele:**

Zur Veranschaulichung des Einflusses des Initiatorsystems und dessen Konzentration auf die Starttemperatur der radikalischen Polymerisation wurden Versuchsreihen mit einer Standard-Zubereitung durchgeführt. Die Standard-Zubereitung entspricht dabei im wesentlichen einer gängigen Zubereitung für UV-Lacke ohne UV-Initiatoren.

30 Zusammensetzung der Standard-Zubereitung:

60 Teile Ebecryl 5129 (Hersteller: UCB)

20 Teile Ebercyl 284

20 Teile Ebercyl 40

40 Teile Xylol

20 Teile Butylacetat

1 Teil Tinuvin 292 (Hersteller: Ciba Chemicals)

1,5 Teile Tinuvin 400

### 5 Beispiel 1:

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss unterschiedlicher Cointiatormengen (Co-Octanoat) bei gleichem Startergehalt (1 Gew% N-Hydroxysuccinimid) und zwei unterschiedlichen Reaktions-Temperaturen (130°C, 100°C) anhand der Mikrohärte des gebildeten Polymerisates (Lackschicht) nach 10 min Reaktionsdauer untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 1 und 2 zeigen, dass die Härte der Standard-Zubereitung mit steigendem Co-Gehalt bei sonst gleichen Bedingungen wesentlich gesteigert wird.

15

**Tabelle 1**

Reaktionstemperatur 130°C; Reaktionszeit 10 min				
Co-Octanoat [Gew%]	0	0,01	0,02	0,03
Mikrohärte [N/mm <sup>2</sup> ]	0	110	150	140

**Tabelle 2**

Reaktionstemperatur 100°C; Reaktionszeit 10 min				
Co-Octanoat [Gew%]	0	0,01	0,02	0,03
Mikrohärte [N/mm <sup>2</sup> ]	0	0	80	120

20 Für den Versuch ohne Cointiator lag die Starttemperatur, die zu harten Oberflächen führte, oberhalb 150°C.

### Beispiel 2:

25 In weiteren Reihen wurde der Einfluss unterschiedlicher Startergehalte (N-Hydroxylsuccinimid) bei gleicher Cointiatormenge (0,02 Gew% Co-Octanoat) bei zwei Reaktions-Temperaturen (130°C, 100°C) anhand der Mikrohärte des

gebildeten Polymerisates nach 10 min Reaktionsdauer untersucht. Die Ergebnisse in Tabellen 2 und 3 zeigen, dass die Härte der Standard-Zubereitung mit steigendem Startergehalt unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich  
5 gesteigert wird.

Tabelle 3

Reaktionstemperatur 130°C; Reaktionszeit 10 min				
N-Hydroxylsuccinimid [Gew%]	0,1	0,3	0,5	1
Mikrohärte [N/mm <sup>2</sup> ]	35	90	105	150

Tabelle 4

Reaktionstemperatur 100°C; Reaktionszeit 10 min				
N-Hydroxylsuccinimid [Gew%]	0,1	0,3	0,5	1
Mikrohärte [N/mm <sup>2</sup> ]	30	70	80	80

5

Patentansprüche

1. Initiator-System zum Start einer radikalischen Polymerisation einer Zubereitung mit Monomeren und/oder Oligomeren die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen,  
10           dadurch gekennzeichnet,  
          dass es offenkettige und/oder zyklische N,N-Diacyl-Hydroxylamine der allgemeinen Formel  $R-CO-N(OH)-CO-R'$  enthält, wobei R und R' ausgewählt sind aus der Gruppe  
15           der aliphatischen, linearen, verzweigten und/oder  
          zyklischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffe und R und R' miteinander unter Ringbildung verbunden sein können und Coinitiatoren umfasst, die Metallionen mit  
20           mehreren Oxidationsstufen im Bereich von 1 bis 8 oder  
          tertiäre Amine enthalten.
2. Initiator-System zum Start einer radikalischen Polymerisation einer Zubereitung mit Monomeren und/oder Oligomeren die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen,  
25           dadurch gekennzeichnet,  
          dass es offenkettige und/oder zyklische O-alkylierte oder O-acylierte N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Derivate der allgemeinen Formel  $R-CO-N(O-X)-CO-R'$ ,  
30           und Coinitiatoren mit Metallionen umfasst, die mindestens zwei Oxidationsstufen im Bereich von 1 bis 8 aufweisen können,  
          wobei X für -H, -R'' oder -CO-R''' steht und R, R', R'' und R''' gleiche oder unterschiedliche organische

- Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, linearen, verzweigten und/oder zyklischen, substituier-  
ten und/oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffe und/oder der aromatischen  
Kohlenwasserstoffe bedeuten und R und R' miteinander zu einem Ring verbunden sein können.
- 5
3. Initiator-System nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass R, R', R'' und/oder R''' Kohlenwasserstoffketten mit einer Kettenlänge von 2 bis 18 Atomen sind.
4. Initiator-System nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Gruppe X durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Acylrest mit mindestens 2 C-Atomen gebildet wird.
- 20 5. Initiator-System nach einem der Ansprüche 2 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metallionen aus den Gruppen der Übergangsmetalle ausgewählt sind und durch Luftsauerstoff oxidierbar und durch N,N-Diacyl-Hydroxylamine reduzierbar sind.
- 25
6. Initiator-System nach einem der Ansprüche 1 bis 5  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Coinitiator Metallionen aus der Gruppe Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt und/oder Cu  
30 enthält.
7. Initiator-System nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,

dass der Coinitiator Metallionen aus der Gruppe der Alkalien, Erdalkalien, sowie Bi, Pb, und/oder Ce enthält.

8. Initiator-System nach einem der vorangegangenen Ansprüche  
5        d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Reste R und R' zu einer Kette geschlossen sind,  
      deren Länge bei 2 bis 14 Atomen liegt.
9. Initiator-System nach einem der vorangegangenen Ansprüche  
10       d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Reste R und R' mindestens ein Heteroatom aus der  
      Gruppe N, O, und/oder S enthalten und miteinander  
      verbunden sind, so dass sich ein zyklisches N,N-Diacyl-  
      Hydroxylamin oder N,N-Diacyl-Hydroxylamin-Derivat mit  
15       einer Ringgröße von 5 bis 12 Atomen bildet.
10. Initiator-System nach einem der Ansprüche 1 oder 2  
      d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Reste R und R' ein geschlossenes Ringsystem mit  
20       5 bis 14 Ringatomen bilden, an das die N,N-Diacyl-  
      Hydroxylamin-Gruppierung, oder deren Derivate über deren  
      Acylgruppen angebunden sind.
11. Initiator-System nach Anspruch 1 oder 2,  
25       d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die zyklischen N,N-Diacyl-Hydroxylamine oder deren  
      Derivate durch N-Hydroxyl-Phthalimide, N-  
      Hydroxymaleinimid, Hydroxamsäuren und/oder N-Hydroxyl-  
      Succinimide gebildet werden.
- 30
12. Initiator-System nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
      d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass das Initiator-System Luft oder O<sub>2</sub> beinhaltet.



13. Initiator-System nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass das Radikalstarter-System weitere Radikalstarter auf  
der Basis von Peroxiden, Azoverbindungen oder C-C-  
5 spaltenden Initiatoren beinhaltet.
14. Verwendung von Initiator-Systemen nach einem der  
vorangegangenen Ansprüche zum Start der Vernetzung von  
polymerisierbaren Zubereitungen, die (Meth)Acrylate  
10 und/oder (meth)acrylat-haltige Monomere und/oder  
Oligomere enthalten.
15. Verwendung von Initiator-Systemen nach einem der  
Ansprüche 1 bis 13 zum Vernetzen oder Aushärten von  
15 Lacken, Beschichtungslösungen, Beschichtungsstoffen,  
Formmassen, Klebern, Harzen, Formmassen, dentalen Massen  
oder Füllmassen, die polymerisierbare (Meth)Acrylat-  
Gruppen enthalten.
- 20 16. Verfahren zum Starten einer radikalischen Polymerisation  
von polymerisierbaren Verbindungen mit ethylenisch  
ungesättigten Gruppen unter Sauerstoffeinwirkung,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Polymerisation im wesentlichen gestartet wird  
25 durch die thermisch initiierte Bildung von Oxyl-Radikalen  
aus offenkettigen und/oder zyklischen N,N-Diacyl-  
Hydroxylaminen oder deren O-Alkyl-, oder O-Acylderivaten  
mit den allgemeinen Formeln  
R-CO-N(OH)-CO-R' , R-CO-N(O-R'')-CO-R'  
30 oder R-CO-N(O-CO-R''')-CO-R',  
wobei R, R', R'' und R''' gleiche oder unterschiedliche  
organische Substituenten aus der Gruppe der  
aliphatischen, aromatischen, linearen, verzweigten  
und/oder zyklischen, substituerten und/oder

unsubstituierten Kohlenwasserstoffe bedeuten und R und R' miteinander unter Ringbildung verbunden sein können.

17. Verfahren nach Anspruch 16,  
5        d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Bildung der Oxyl-Radikale mit der Reduktion von Metallionen eines Coinitiators von einer höheren in eine niedrigere Oxidationsstufe gekoppelt ist.
- 10    18. Verfahren nach Anspruch 17,  
      d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass als Coinitiatoren Metallsalze verwendet werden, deren Metallionen durch N,N-Diacyl-Hydroxylamine von einer höheren in eine niedrigere Oxidationsstufe  
15        überführt werden können.
19. Verfahren nach Anspruch 16,  
      d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Reste durch organische Reste gebildet werden,  
20        wobei R, R' R'' und/oder R''' aliphatisch oder mit Ausnahme von R'' aromatisch sind und Heteroatome enthalten können.
20. Verfahren nach Anspruch 16,  
25        d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass die Temperatur für die Starttemperatur unterhalb 150°C liegt.
21. Verfahren nach Anspruch 16,  
30        d a d u r c h        g e k e n n z e i c h n e t ,  
      dass der Sauerstoffgehalt im Gasraum der polymerisierbaren Verbindungen im Bereich von 25 bis 0,01 Vol% liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 16,  
d a d u r c h     g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Zubereitung einen UV-Initiator enthält und vor,  
nach oder während dem Start der thermisch initiierten  
5 Polymerisation teilweise mittels energiereichem Licht  
oder UV-Licht bestrahlt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004827

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/00 C08F4/80 C08F4/42 C08F4/74 C08F220/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 928 296 B (AKZO NOBEL NV) 5 December 2001 (2001-12-05) the whole document -----	2-22
X	US 4 511 596 A (BERNER GODWIN) 16 April 1985 (1985-04-16) the whole document -----	2-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

16/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004827

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0928296	B	14-07-1999	EP 0928296 A1	14-07-1999
			AT 210156 T	15-12-2001
			AU 4773997 A	17-04-1998
			DE 69708896 D1	17-01-2002
			DE 69708896 T2	20-06-2002
			JP 2001500914 T	23-01-2001
			WO 9813392 A1	02-04-1998
US 4511596	A	16-04-1985	CA 1263096 A1	21-11-1989
			DE 3471595 D1	07-07-1988
			EP 0114784 A2	01-08-1984
			JP 59138205 A	08-08-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004827

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F4/00 C08F4/80 C08F4/42 C08F4/74 C08F220/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 928 296 B (AKZO NOBEL NV) 5. Dezember 2001 (2001-12-05) das ganze Dokument	2-22
X	US 4 511 596 A (BERNER GODWIN) 16. April 1985 (1985-04-16) das ganze Dokument	2-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0928296	B	14-07-1999	EP	0928296 A1	14-07-1999
			AT	210156 T	15-12-2001
			AU	4773997 A	17-04-1998
			DE	69708896 D1	17-01-2002
			DE	69708896 T2	20-06-2002
			JP	2001500914 T	23-01-2001
			WO	9813392 A1	02-04-1998
-----					
US 4511596	A	16-04-1985	CA	1263096 A1	21-11-1989
			DE	3471595 D1	07-07-1988
			EP	0114784 A2	01-08-1984
			JP	59138205 A	08-08-1984
-----					